



⑯ BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES  
PATENT- UND  
MARKENAMT

⑯ Offenlegungsschrift  
⑯ DE 199 55 971 A 1

⑯ Int. Cl. 7:  
**C 01 B 31/06**

B 01 J 3/06  
C 01 B 31/00  
C 23 C 16/27  
H 01 B 3/02  
H 01 L 23/42

⑯ Aktenzeichen: 199 55 971.6  
⑯ Anmeldetag: 19. 11. 1999  
⑯ Offenlegungstag: 25. 1. 2001

DE 199 55 971 A 1

⑯ Innere Priorität:

199 27 895. 4 18. 06. 1999  
199 27 894. 6 18. 06. 1999  
199 27 893. 8 18. 06. 1999

⑯ Erfinder:

Schönefeld, Christa, 52511 Geilenkirchen, DE;  
Schönefeld, Tejas, 41849 Wassenberg, DE

⑯ Anmelder:

Schönefeld, Christa, Ing.-Chem.(FH), 52511  
Geilenkirchen, DE

⑯ Vertreter:

Castell, K., Dipl.-Ing. Univ. Dr.-Ing.; Reuther, M.,  
Dipl.-Phys., Pat.-Anw., 52349 Düren

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

Rechercheantrag gem. Paragraph 43 Abs. 1 Satz PatG ist gestellt

⑯ Verfahren zur dynamisch-chemischen Herstellung von diamantartigen Kohlenstoffstrukturen, diamantartige Kohlenstoffstrukturen und Verwendungen von diamantartigen Kohlenstoffstrukturen

⑯ Zur dynamisch-chemischen Herstellung von diamantartigen Kohlenstoffstrukturen wird in einen geschlossenen Behälter eine hybride Kohlenstoffphase gegeben, die mit einem Energieträger zur chemischen Reaktion gebracht wird, um dispersen kondensierten Kohlenstoff als Reaktionsprodukt zu erzielen. Dieses Reaktionsprodukt wird einem atomar wasserstoffgestützten Niedertemperatur-Plasma ausgesetzt, so daß eine Phasenumwandlung von Kohlenstoff in hochreine kubische Gitterstrukturen erzielt wird.

Dadurch sind diamantartige Kohlenstoffstrukturen zu erhalten, die eine Reinheit der kubischen Diamantphase von etwa 100% aufweisen. Die Kristallitgrößen liegen im Bereich zwischen 5 nm und 50 nm und die Cluster-Größenordnungen zwischen 50 nm und 20 μm. Die Partikel-durchmesser in Dispersion betragen zwischen 40 nm und 500 nm.

Die erfundungsgemäßen Kohlenstoffstrukturen eignen sich zur Oberflächenbearbeitung von harten Werkstoffen, als elektrischer Isolator oder als Wärmeübertragungsmit tel.

Hierzu werden die diamantartigen Kohlenstoffstrukturen einer Suspension, einer Dispersion, einer Emulsion, einem Spray, einer Paste, einem Fett, einem Wachs oder einem Lacksystem zugegeben.

DE 199 55 971 A 1

# DE 199 55 971 A 1

## Beschreibung

Die Erfindung betrifft Verfahren zur dynamisch chemischen Herstellung von diamantartigen Kohlenstoffstrukturen, bei denen in einen geschlossenen Behälter eine hybride Kohlenstoffphase gegeben wird und mit einem Energieträger zur chemischen Reaktion gebracht wird, um dispersen kondensierten Kohlenstoff als Reaktionsprodukt zu bilden. Die Erfindung betrifft weiterhin verschiedene diamantartige Kohlenstoffstrukturen und Verwendungen derartiger Kohlenstoffstrukturen.

Disperser kondensierter Kohlenstoff wird als phasengewandelte Kohlenstoffstruktur, insbesondere im Rahmen der synthetischen Diamanterstellung, erzeugt. Neben statisch katalytischen Hochtemperatur-Druck-, Stoßdruck-, physikalischen (PVD) und chemischen (CVD) sowie kombinierten Verfahren finden auch sogenannte dynamische Verfahren Anwendung, die auf der chemischen Umsetzung energiereicher Stoffe und Verbindungen beruhen und zur Bildung von hexagonalen und kubischen Carbonstrukturen überwiegend in Form disperser und ultradisperser Systeme führen.

Die Grundlage der dynamisch chemischen Herstellung von diamantartigen Kohlenstoffstrukturen bilden die Gesetzmäßigkeiten, die sich bei der chemischen Umsetzung von hochenergetischen Stoffen, vorwiegend mit negativer Sauerstoffbilanz, kurzzeitig vollziehen. Sie bestehen im wesentlichen darin, daß der bei der chemischen Reaktion dieser Stoffe freigesetzte und durch die Generatorgas-Reaktion charakterisierte kondensierte Kohlenstoff solchen Bedingungen ausgesetzt wird, daß eine Phasenumwandlung in höher strukturierte Kristallgitter-Strukturen vorstatten gehen kann.

Die chemische Reaktion kohlenstoffhaltiger Energieträger wird in der Regel durch Explosivstoffe mit negativer Sauerstoffbilanz erreicht und in geschlossenen Hochdruckbehältern unter Bedingungen einer inerten Gasatmosphäre durchgeführt. Der atmosphärische Sauerstoff ist dabei weitestgehend mittels Vakuumierung des Behältersystems zu eliminieren, um eine neutrale Gasatmosphäre durch spezielle neutrale Gase oder deren Gemische, die jeweils unter funktionalem Druck stehen, zu erzielen. Diese neutrale Gasatmosphäre soll einer Regraphitierung der höher strukturierten Kohlenstoffphasen entgegenwirken.

Diese Verfahren sind jedoch technisch und technologisch äußerst aufwendig und unökonomisch. Trotz Bereitstellung von ultradispersierten kondensierten Kohlenstoff-Phasen in den Reaktionsprozeß werden nur wirtschaftlich äußerst geringe Bildungsgraten von etwa 8,0% bis 10,0% Massenanteil der jeweils hergestellten und erwünschten Kohlenstoffstrukturen, bezogen auf die Masse des eingesetzten Reaktions- bzw. Spendermaterials erreicht. Technologien dieser Art sind damit großtechnologisch und ökonomisch irrelevant.

Die mit diesem Verfahren hergestellten höher strukturierten Kohlenstoff-Systeme enthalten bis zu 40% hexagonale Diamantstrukturen (minderwertiger Lonsdaleit) sowie bis zu 30% röntgenamorphe Phasen und restlich kubische Diamantanteile, die jedoch Phasenreinheiten von nicht mehr als 85% bis 95% aufweisen. Damit liegen mechanische Gemenge von unterschiedlichen Carbonstrukturen mit praktisch nicht definierbaren Systemeigenschaften vor, deren technisch-industrielle Verwendbarkeit in starkem Maße eingeschränkt ist.

Darüber hinaus enthalten diese Stoffkonfigurationen auf der Materialoberfläche eine Vielzahl an funktionellen Gruppen sowie Kohlenstoffatome mit freien Bindungen, die zu schwer definierbaren Oberflächenpolaritäten führen und damit erforderliche Vernetzungsprozesse im Verbund mit anderen Stoffen und Materialien erschweren oder sogar unmöglich machen.

Der vorliegenden Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren zur dynamisch chemischen Herstellung von diamantartigen Kohlenstoffstrukturen zu entwickeln, das eine wirtschaftliche Herstellungsweise bei gleichzeitig hoher Phasenreinheit ermöglicht. Darüber hinaus sollen diamantartige Kohlenstoffstrukturen mit definierten Eigenschaften bereitgestellt werden und neue Verwendungen derartiger Stoffe vorgeschlagen werden.

Verfahrensmäßig wird die Aufgabe mit einem gattungsgemäßen Verfahren gelöst, bei dem das Reaktionsprodukt einem atomar wasserstoffgestützten Niedertemperatur-Plasma ausgesetzt wird und eine Phasenumwandlung von Kohlenstoffkombinationen in hochreine kubische Gitterstrukturen erzielt wird.

Überraschenderweise hat sich gezeigt, daß die Verwendung eines atomar wasserstoffgestützten Niedertemperatur-Plasmas zu einer sehr hohen Prozeßausbeute an hochreinen kubischen Gitterstrukturen führt.

Vorzugsweise wird zusätzlich ein Kohlenstoffspendersystem eingebracht. Dieses Kohlenstoffspendersystem weist vorzugsweise flüssige oder gasförmige Kohlenwasserstoffverbindungen auf, wobei vor allem mit organischen Kohlenwasserstoffverbindungen besonders gute Prozeßergebnisse erzielt wurden.

Der Erfindung liegt die Erkenntnis zugrunde, daß hybride Kohlenstoffsysteme, vorrangig flüssige Kohlenwasserstoffverbindungen im Verbund mit, kondensiertem bei der chemischen Umsetzung der Energieträger entstehendem Kohlenstoff in einen hoch energetischen und kurzzeitlichen chemischen und thermodynamischen Prozeß derart eingeführt werden können, daß einerseits die Herausbildung von kondensiertem Kohlenstoff stöchiometrisch unterstützt wird und andererseits die Kovalenzbereitschaft formierter bzw. depositionierter Cluster aus der chemischen Reaktion eines eingesetzten Energieträgers initiiert und optimal im komplexen System vollzogen werden kann.

Der chemisch physikalische Bildungsprozeß wird dabei unter Bedingungen eines atomar wasserstoffgestützten Niedertemperatur-Plasmas bei Anwesenheit von  ${}^3\text{H} \geq 9,12 \times 10^{17}$  dagegen unterstützt, daß die Elektronenpromovierung mit nachgesetzter Hybridisierung vorwiegend nicht nach Diffusions- sondern nach Martensid-Mechanismus erfolgt.

Dadurch wird es ermöglicht diamantartige Kohlenstoffstrukturen großtechnologisch in nano- und mikroskaligen Kristallidbereichen sowie in cluster- und polykristallinen Strukturen mit neuen Herausstellungseigenschaften ökonomisch zu produzieren. Die derart hergestellten diamantartigen Kohlenstoffstrukturen können technisch so formiert werden, daß sie Ausgangsmaterialien für die Darstellung höher strukturierter Kohlenstoffsysteme, wie Fullerene, Hyper-Fullerene, Nano-Tubes, Onion-Like Carbons (OLC) u. a. bilden.

Gegenstand der Erfindung sind weiterhin diamantartige Kohlenstoffstrukturen, die sich dadurch auszeichnen, daß die Reinheit der kubischen, Diamantphase bei 99%, vorzugsweise bei 100% liegt (NJC Scan 1/X-Ray-Pattern). Die Kristallitgrößen der Kohlenstoffstrukturen liegen im Bereich zwischen 5 nm und 50 nm (X-ray diffraction). Clustergrößenordnungen von 50 nm bis 20 µm (scanning electron microscope) wurden erreicht sowie Partikeldurchmesser in Dispersion von 40 nm bis 500 nm (photon correlation spectroscopy). Röntgenamorphe Phasen treten nicht auf.

# DE 199 55 971 A 1

Durch die Verfahrensführung können verschiedene Parameter des Materials variiert oder dotiert (cloning) werden: spezifische Oberflächenwerte, spezifische Magnetisierbarkeit, Zeta-Potential, spezifischer elektrischer Widerstand, freie Energie in Bezug auf Wasserdampfaufnahme u. a. Auf diese Weise sind vor allem folgende Merkmale steuerbar: Porositäten und Sorptionseigenschaften, Charakteristika, die definitive Vernetzungsparameter ergeben, Oberflächenpolaritäten in hydrophiler bzw. hydrophober Auslegung, Transfer-, elektrische Isolations- sowie Halbleitereigenschaften u. a.

Für das Super- und End-Finishing sowie für das Polishing, insbesondere das Nano-Polishing, das Planarisieren und das Trowalieren von harten und superharten Werkstoffoberflächen werden gegenwärtig synthetische hochharte Werkstoffe (Diamant kubisches Bornitrit, Metalloxide u. a.) verwendet, die aufgrund ihrer spezifischen Charakteristika, insbesondere der Blocking-isometrischen Formgebung und der damit in enger Beziehung stehenden Neigung zur Spaltflächenbildung bei entsprechenden mechanischen Belastungen gute abrasive Leistungen gewährleisten. Bei der Erzielung gegenwärtig in zunehmendem Maße geforderter hoher Oberflächengüten, vorwiegend in Nano-Bereichen stoßen diese Materialien jedoch an die Grenzen der technischen Machbarkeit. Polykristalline Diamantstrukturen der Art MYPOLEX der Firma DuPont (Erzeugung durch externe Explosionssynthese) haben gegenüber natürlichen und konventionell synthetisierten Industriediamanten folgende Vorteile:

- ungeordnete Morphologie ohne bedeutende Spaltflächen ("selbstschärfende Teilchen") mit lateralem Mikroriß oder Spallationsmechanismen,
- gleichbleibende Härtecharakteristika und
- zwei- bis dreimal größere spezifische Oberflächen.

Sie können jedoch den Bereich von  $0,005 \mu\text{Ra}$  sowie Polspitzenrezessionen (PTR) von  $0,01 \mu$  nicht unterschreiten. Darüber hinaus ist der industrielle Einsatz von Myplexkonfigurationen und anderen Diamant hochleistungssystemen äußerst kostenintensiv und bei einer Reihe technischer Anwendungen nicht optimal und zielführend.

Die beschriebenen erfundengemäßen diamantartigen Kohlenstoffstrukturen können jedoch durch dynamisch-chemische Hybridtechnologien ökonomisch effizient produziert werden und weisen eine Vielzahl spezifischer Eigenschaften auf, die sie gegenüber konventionellen Industriediamantkonfigurationen herausstellen.

Aufgrund der spezifischen Eigenschaften, insbesondere von Morphologie und Kornform sowie der spezifischen Oberflächencharakteristika und des mittleren Zeta-Potentials der erfundengemäßen diamantartigen Kohlenstoffstrukturen können an superharten Werkstoffoberflächen Finishwerte von  $\text{Ra} = 2 \text{ nm}$  bis  $10 \text{ nm}$  sowie Polspitzenrezessionen von  $\text{PTR} = 0,5 \text{ nm}$  bis  $2 \text{ nm}$  erreicht werden. Außerdem sind polishing Geschwindigkeiten von etwa  $0,3 \mu\text{m}$  bis  $5,0 \mu\text{m}$  pro Minute erzielbar, die optimale, schonende Glättungseffekte zur Folge haben.

Die Fig. 1 bis 4 zeigen die Ergebnisse der erfundengemäßen Nano-Politur einer vorgeschliffenen Oberfläche aus Siliziumnitritkeramik im Vergleich zu einer Hochleistungsdiamantkörnung. Die Fig. 1 und 2 zeigen eine Siliziumnitritkeramik, die geschliffen wurde und anschließend mit einer handelsüblichen Diamantsuspension poliert wurde. Die Fig. 3 und 4 zeigen im Gegensatz hierzu eine Nano-High-Endpolitur mit einer wässrig-kationisch, kurzkettigen Suspension aus diamantartigen Kohlenstoffstrukturen an einer geschliffenen Siliziumnitritkeramik.

Maßgebend für die vorteilhafte Verwendung von diamantartigen Kohlenstoffstrukturen zur Oberflächenbearbeitung von harten Werkstoffoberflächen sind unter anderem die linsenförmige (ogivale) Korngestaltung der Einzelkristallite sowie der Syntheseprozess, der einen Kristallbildungsprozeß von "unten" gewährleistet. Das heißt, das Korn bzw. die entsprechenden Clusterkonfigurationen wachsen auf eine definierte Größe auf und werden nicht, wie derzeit üblich, mittels Mahlvorgängen aus größeren Korngebilden gebrochen, was unweigerlich zu schärferen Konturen und zur Herausbildung von kohärenten Spaltebenen bei gleichzeitig verminderter Druckfestigkeit führt.

Die erfundengemäßen diamantartigen Kohlenstoffstrukturen eignen sich vor allem für die folgenden Behandlungsverfahren:

- Behandlung hochfester Keramiken, von Edelsteinen und Sonderwerkstoffen für Elemente und Baugruppen der Mikro- und Hochleistungselektronik. Die optimale polishing-speed liegt hierbei zwischen  $0,3 \mu\text{m}$  und  $5 \mu\text{m}$  pro Minute.
- Präzisionspolituren an metallbeschichteten Teilen einer Memory-Disc oder von Metallspiegeln,
- Behandlung von Teilen und Baugruppen aus Polykarbonaten wie Brillengläsern u. a.
- Behandlung von optischen, optronischen und Laserbaugruppen sowie Magnetkopfsystemen,
- Behandlung von orthopädischen und Dentalprothesen,
- für Mikro-Honwerkzeuge, Miniatur- und Präzisionskugellager,
- für mechanische Dichtungs- und Gleitsysteme (wie unter anderem Pumpen, Ventile, Zylinder, Kolben, Lager, Buchsen sowie Oberflächen von Umformstempeln),
- metallgraphische und kristallographische Präparationen,
- Behandlung von Elementen und Baugruppen aus Polyacryl (zum Beispiel Fenster für Flugzeugkabinen u. a.) sowie von Kontaktlinsen,
- Polituren komplizierter und nichtplanarer Oberflächen mittels Gleitschleifen (Trowalisieren) sowie Planarisieren von Elementen der Hochleistungs- und Mikroelektronik.

Zum Erreichen der angestrebten Kenn- und Leistungscharakteristika sind die erfundengemäßen diamantartigen Kohlenstoffstrukturen in speziell dafür ausgelegte Trägermedien einzugeben. Als Trägermedien eignen sich wässrige und organische wasserlösliche Suspensionen, Emulsionen, Trays, Fette, Pasten und Wachse.

Eine weitere vorteilhafte Verwendung von diamantartigen Kohlenstoffstrukturen, insbesondere der oben beschriebenen Kohlenstoffstrukturen liegt im Einsatz als elektrischer Isolator. Außerdem können die diamantartigen Kohlenstoffstrukturen als Wärmeübertragungsmittel verwendet werden. Besonders vorteilhaft ist es, wenn neben der hohen Fähigkeiten zur elektrischen Isolation die Eigenschaften zum optimalen Transfer von Wärmeenergie von einem Körper auf

# DE 199 55 971 A 1

den anderen genutzt werden können. Dies ist eine typische Aufgabestellung bei verlustbehafteten elektronischen Bauteilen. Die Erfindung beschreibt daher eine vorteilhafte Anwendung von diamantartigen Kohlenstoffstrukturen, vorwiegend in Nano- und Mikrokörnungsbereichen als elektrische Isolier- oder thermische Transfermittel. Dies wird durch das Einbringen der Kohlenstoffe in Pasten, Kleber, Lacke, Fette, Lote und in kompositäre Werkstoffverbunde vorrangig für den technisch-industriellen Einsatz in Bereichen der Hochleistungselektronik, Mikroelektronik sowie Elektrotechnik und Energetik erreicht.

Bei elektronischen Bauteilen, insbesondere bei Halbleiterbauelementen besteht eine große Temperaturabhängigkeit bezüglich Linearität und Funktionsfähigkeit. Gibt man davon aus, daß zum Beispiel Sperrschichtkristalle aus Germanium in Temperaturbereichen zwischen 85°C und 100°C belastbar sind und die Linearität der Bauelemente oft nur in einem begrenzten Bereich schaltungstechnisch ausreichend ist, muß produzierte Wärme nach Außen abgeleitet werden, um die Betriebsbereitschaft zu gewährleisten und den Halbleiter in einem festgelegten Temperaturfenster zu halten.

Gegenwärtig wird mit Hilfe von Kühlkörpern die aktive wärmeabgebende Oberfläche vergrößert. Da jedoch diese Hochleistungsbäume nicht plan sind und deshalb eine gewisse Rauigkeit aufweisen, werden sie mittels eines so genannten wärmeleitenden Mediums mit dem Kühlkörper verbunden. Diese Medien müssen dabei gleichzeitig eine außerordentlich hohe elektrische Isolierfähigkeit aufweisen und eine optimale Anpassung an die entsprechende Oberfläche garantieren ohne andererseits ein Fließverhalten zu zeigen.

Bisher bekannte Pasten, Fette, Lacke, Kleber, Lotc, Foliensysteme u. a., deren thermische Transfereigenschaften durch ihre spezifische und materialabhängige Leitfähigkeit beschrieben werden, können physikalisch bedingt Leitwerte von 2,5 W/mK bisher nicht überschreiten. Außerdem ist bei den bekannten Medienwerkstoffen wie Glimmer, Aluminiumoxid, Bornitrit oder Berylliumoxid nachteilig, daß sie zum Teil hoch toxisch sind (zum Beispiel Berylliumoxid) und einen hohen spezifischen thermischen Leitwiderstand aufweisen. Dies betrifft insbesondere keramische und polymersche Foliensysteme. Viskose Systeme wie Pasten, Fette, Lacke, Kleber u. a. können meist nicht bereits während des Herstellungsprozesses der zu kühlenden elektronischen Komponente aufgebracht werden und sind daher schwer zu handhaben.

Die Verwendung diamantartiger Kohlenstoffstrukturen als elektrischer Isolator von Wärmeübertragungsmitteln führt zu erheblich verbesserten Kenn- und Leistungscharakteristika und gewährleistet eine optimale Verarbeitung mit dem entsprechenden Medienträger in Anpassung an die jeweilige Komponente. Gleichzeitig stellt dabei das erfundengemäße Material einen optimalen elektrischen Isolator dar und führt zur Verbesserung einer Reihe weiterer Leistungscharakteristika des Gesamtsystems wie Härte, Dielektrizitätskonstante, Durchschlagsspannung, spezifische Dichte, Zug-, Bruch-, und Durchdrückfestigkeit, Dehnung, Verlustfaktor u. a.

Das erfundengemäße Material ist anwendungsspezifisch dotierbar und läßt sich großtechnologisch und kostengünstig herstellen. Die technische Zuverlässigkeit und Verfügbarkeit sowie die Leistungsfähigkeit gängiger Elektronikkomponenten läßt sich darüber hinaus durch optimierte Verlustleistungsabfuhr ohne konstruktive Änderungen der Baugruppen und Bauteile erheblich steigern.

Zum Erreichen der Kenn- und Leistungscharakteristika werden entsprechenden Trägersystemen diamantartige Kohlenstoffstrukturen in fester hochdisperter Form oder als Suspension, Dispersion oder Emulsion beigegeben. Erfundengemäß weisen dabei die so beigegebenen Kohlenstoffstrukturen hochstrukturierte Oberflächen sowie Formen auf, die insbesondere eine gezielte Variierung der erforderlichen Vernetzungs-, Suspendier- und Dispergiereigenschaften ermöglichen, um optimale Systemcharakteristika zu gewährleisten.

Im folgenden werden verschiedene Anwendungsbeispiele des erfundengemäßen Verfahrens und zur Verwendung der erfundengemäßen diamantartigen Kohlenstoffstrukturen dargestellt und näher beschrieben.

Zur dynamisch chemischen Herstellung diamantartiger Kohlenstoffstrukturen wird in das Zentrum eines geschlossenen Hochdruckreaktorsystems (autoklav) mit geometrischen Abmessungen im Verhältnis L/H mod 8,6 bis 9,2 (L = Länge, H = Höhe) sowie R/H mod 4 bis 6 (R = innerer Radius) im Volumen 3,0 m<sup>3</sup> ein Energieträger wie beispielsweise 2, 4, 6 Tri-Nito-Toluol/Zyklotrimethylentrinitramin (50/50) der Masse 0,5 kg mit zylindrischer Form eingebracht. Die chemische Umsetzung des Energieträgers hat dabei unter Bedingungen eines leichten Vakuums (ca. 2 mm Hg) zu erfolgen, das durch eine entsprechende Vakuumpumpe erzeugt wird. Hierbei sind folgende Prozeßparameter einzuhalten:

- Druckplateau im chemischen Peak: P = 20 bis 30 Gpa
- Temperaturplateau im chemischen Peak: T ≥ 4.000 K
- Länge des P/T-Plateaus: T ≤ 3 × 10<sup>-6</sup> s
- Umsetzungsgeschwindigkeit: D ≥ 8,32 × 10<sup>3</sup> m/s.

Die Initiierung der chemischen Reaktion erfolgt mittels eines elektrisch erzeugten thermischen und dynamischen Impulses (Elektrodetonator).

## Beispiel 1

Unter Einhaltung der oben genannten technologischen Rahmenbedingungen wird bei 4.000 K ein atomarwasserstoffgestütztes Niedertemperaturplasma erzeugt:

- Teilchenanzahl in cm<sup>3</sup>: <sup>1</sup>H 9,4 × 10<sup>17</sup>; <sup>16</sup>O ≥ 4,7 × 10<sup>17</sup>
- Dichte [g/cm<sup>3</sup>]: 2,3 × 10<sup>-5</sup>
- Enthalpie [J/kg]: 3,4 × 10<sup>4</sup>
- spezifische Wärme [J/gK]: 32,5.

Für die unterstützende chemische Formierung kubischer Kohlenstoff-Strukturen wird über eine, das Energieträgersystem umgebende Wasservorlage unter Einwirkung der oben angegebenen Prozeßparameter (Druck, Temperatur, Zeit) ein

# DE 199 55 971 A 1

Wasserdampfplasma erzeugt. Die Dicke der Wasservorlage entspricht hierbei dreimal dem Durchmesser des zylindrischen Körpers des eingesetzten Energieträgers.

Die im Ergebnis dieses Prozesses formierten diamantartigen Kohlenstoffstrukturen zeichnen sich durch folgende Parameter und Charakteristika aus:

- Prozeß-Output (Prozeßausbeute) an erfundungsgemäßen diamantartigen Kohlenstoffstrukturen 10,43% (bezogen auf die eingesetzte Masse des Energieträgers)
- Reinheit der kubischen Kristallgitter-Phase:  $2\theta = 100\%$ , kein Nachweis röntgenamorpher Phasenanteile (vgl. Fig. 5)
- spezifische Oberfläche:  $267,85 \text{ m}^2/\text{g}$
- Zeta-Potential: +10 mV
- Oberflächenpolarität: hydrophob
- weitere Parameter entsprechend den Fig. 1 und 2.

5

10

15

## Beispiel 2

Unter Beibehaltung der generellen technologischen Rahmenbedingungen sowie der Bedingungen zur Erzeugung eines atomarwasserstoffgestützten Niedertemperatur-Wasserdampf-Plasmas gemäß Beispiel 1 sind vor der Initiierung der chemischen Umsetzungsreaktion gas-/flüssige Trägergemische wie beispielsweise Äthylen/Butan/Propan im Volumenverhältnis 20/40/40 mit einem Druckniveau im Bereich von 0,3 MPa bis 0,8 MPa in das Hochdruckreaktorsystem einzubringen oder einzublasen.

Dadurch ändern sich die Kenn- und Leistungscharakteristika der erzeugten diamantartigen Kohlenstoffstrukturen wie folgt:

20

25

30

- Prozeß-Output an erfundungsgemäßen Kohlenstoffstrukturen: 12,42%
- Reinheit der kubischen Kristallgitter-Phase: 100%
- spezifische Oberfläche:  $298,85 \text{ m}^2/\text{g}$
- Zeta-Potential: +5,6 mV
- Oberflächenpolarität: schwach hydrophob

## Beispiel 3

Gemäß diesem Ausführungsbeispiel werden unter Beibehaltung der oben beschriebenen Bedingungen zur Erzeugung eines atomarwasserstoffgestützten Niedertemperatur-Wasserdampf-Plasmas vor der Initiierung der chemischen Umsetzungsreaktion flüssige organische Kohlenstoffspendersysteme der aliphatischen Reihe, wie Grenzkohlenwasserstoffe oder ein- oder mehrwertige Alkohole (zum Beispiel Ethylenglycol) in Form einer Ummantelung zwischen zylindrischem Körper des Energieträgers und Wasservorlage in das System eingebracht.

Die Masse ( $M_{KS}$ ) des Kohlenstoffspendersystems ist dabei wie folgt zu ermitteln:

35

40

$$M_{KS} = A \times M / 100 - A, [\text{g}]$$

A = %-Anteil des Kohlenstoffspendersystems im Gesamtreaktionssystem und M = Masse Energieträger + Masse Kohlenstoffspender, wobei A (%) in Bereichen von 13,8 bis 15,1 liegen muß.

45

Dieser Verfahrensschritt liefert erfundungsgemäße diamantartige Kohlenstoffstrukturen mit überwiegend nachstehenden Eigenschaften:

- Prozeß-Output: 31,6%
- Reinheit der kubischen Kristallgitter-Phase: 100%
- spezifische Oberfläche:  $325,65 \text{ m}^2/\text{g}$
- Zeta-Potential: -4,5 mV
- Oberflächenpolarität: schwach hydrophil.

50

55

## Beispiel 4

Bei diesem Ausführungsbeispiel werden sämtliche Parameter des Beispiels 3 beibehalten und als Kohlenstoffspendersysteme ungesättigte Alkohole (wie beispielsweise Propargylalkohol oder Allylalkohol) bzw. aromatische Verbindungen (wie beispielsweise Benzol, Nitrobenzol oder Acetonitril) eingesetzt. Der dabei einzusetzende Wert von A (%) muß im Bereich zwischen 12,8 und 17,3 liegen.

60

Die dadurch zu erzeugenden diamantartigen Kohlenstoffstrukturen weisen folgende Charakteristika auf:

- Prozeß-Output: 52,4%
- Reinheit der kubischen Kristallgitter-Phase: 100%
- Zeta-Potential: +10,0 mV
- spezifische Oberfläche:  $348,50 \text{ m}^2/\text{g}$
- Oberflächenpolarität: stark hydrophil.

65

# DE 199 55 971 A 1

## Beispiel 5

- 5 Unter Beibehaltung der generellen technisch-technologischen Parameter wird in der Hochdruckreaktoreinheit in Form  
einer Ummantelung des zylindrischen Energieträgersystems ein wässriger Slurry aus DLSC-Material (zum Beispiel mit  
den Technologiestufen der Beispiele 1 bis 4 hergestellt) und 5 bis 8% Wasser (entionisiert) etabliert. Die Masse des  
Slurry-Systems hat mindestens dem 1,35-fachen der Masse des Energieträgers zu entsprechen. Die hierdurch entstehen-  
den diamantartigen Kohlenstoffstrukturen stellen sich in polykristalliner Form (PK-DLSC) mit typisch gespreizten X-  
ray-Pattern-Peaks bei (111), (220) und (311) dar. Das X-ray-Muster ist in Fig. 6 gezeigt.  
10 Die Kristallitgrößen liegen in Bereichen von 5 bis 20 nm und sind über sp<sup>3</sup>-Hybridisierung entsprechend polykristal-  
lisiert. Die somit vorliegenden Polykristalle mit einer 100%-igen Reinheit der kubischen Kristallgitter-Phase bewegen  
sich in Korngrößenbereichen von etwa 0,5 µm bis 15 µm, wobei ein Medianwert von 3,43 µm sowie Standardabwei-  
chungen von weniger als 2,41 µm erreicht werden können. Die Fig. 7 zeigt das Korngrößenverteilungsdiagramm. Der  
15 Prozeß-Output dieses technologischen Verfahrens beträgt ca. 50%.  
Die folgenden Kenn- und Leistungscharakteristika werden von den diamantartigen Kohlenstoffstrukturen sämtlicher  
Beispiele 1 bis 5 erreicht:

20	Modifikationsfarbe	hellgrau bis schwarz
25	Phasenanteil Carbon cub.	98 - 100 % [(111)50/37 = 2 Θ]
30	Kornform - monokristallin/Cluster	ogival
35	Körnungsbereich - monokristallin/Cluster	5 nm - 10 µm 50 nm - 20 µm
40	Schüttdichte, mittlere	0,4 g/cm <sup>3</sup>
45	Dichte, pykrometrische	3,42 g/cm <sup>3</sup>
50	Oberfläche, spezifische	200-350 m <sup>2</sup> /g
55	Magnetisierbarkeit, spez.	> 4 x 10 <sup>-8</sup> m <sup>3</sup> /kg
60	Zeta-Potential	- 15/+ 10 mV
65	Bestandteile, unverbrennbar	< 2 %
70	Anteile, flüchtige	< 3 %

60

65

# DE 199 55 971 A 1

		5
Beimengungen		
Wasserstoff	< 0,9 %	10
Stickstoff	< 2,0 %	
Sauerstoff	< 10,0 %	15
Wärmekonduktivität	1.300-2.100 W/mK	20
Ausdehnungskoeffizient, linear	$1,1-3,6 \times 10^{-6}$ K	25
Oxidationstemperatur a.d. Luft	> 400 °C	
Graphitisierungstemperatur in Vakuum	1.100-1.250 °C	30
		35

## Prototyp 1

40

hydrophilisierte spezifische Oberflächenparameter  
 spezifische Magnetisierbarkeit: (-0,4) Lambda  $\times 10^{-8}$  m<sup>3</sup>/kg  
 spezifischer elektrischer Widerstand:  $1,6 \times 10^{10}$  Ohm  $\times$  m  
 freie Energie (Wasserdampfaufnahme): -973,2 mJ/g  $\times$  Mol

45

## Prototyp 2

50

hydrophobisierte spezifische Oberflächenparameter  
 spezifische Magnetisierbarkeit: (0,36) Lambda  $\times 10^{-8}$  m<sup>3</sup>/kg  
 spezifischer elektrischer Widerstand:  $6,6 \times 10^{10}$  Ohm  $\times$  m  
 freie Energie (Wasserdampfaufnahme): -2,22 mJ/g  $\times$  Mol

Die beschriebenen sogenannten DLSC-Materialien in mono- sowie polykristalliner Darstellungsform stellen eine neue Generation von hochstrukturierten Kohlenstoffsystemen dar, deren generelle Kenn- und Leistungscharakteristika der kubischen Kristallgitter-Phase des reinen Diamant entsprechen und darüber hinaus eine Reihe spezifischer, chemisch-physikalischer und vor allem dotiert varierbarer Eigenschaften aufweisen. Das vorliegende Material gestaltet es somit, aus morphologischer Sicht relevante technische Schnittstellen für den Übergang zu hyperstrukturierten Kohlenstoffsystemen, insbesondere zu Fulleren, Hyper-Fulleren in Form von Onion-Like-Carbons sowie Nano-Tubes zu realisieren.

55

Unter additiver Einbringung der oben genannten und vorliegend dargestellten Eigenschaften ist das Material sowohl in eigenständiger Form als auch im Verbund mit anderen Werkstoffen (Composites) vorteilhaft gegenüber bekannten Stoffen sowie konventionellen Substanzen, vor allem für die im folgenden aufgeführten Applikationsfelder einsetzbar:

60

- Abrasive und tribologische Systeme für Nano-High-Finishing von hochvergüteten Werkstoffoberflächen
- Transfer- und Isolationssysteme
- Ingenieur-Composite
- Beschichtungssysteme
- ausgewählte bio- und gentechnische Werkstoffe.

65

# DE 199 55 971 A 1

Für die Oberflächenbehandlung von harten und superharten Werkstoffen sind die DLSC in speziell dafür ausgelegte Trägermedien einzugeben. Dies wird anhand der folgenden Beispiele exemplarisch erläutert:

## 5 Beispiel 1

Wässrige Suspensionen von Sprays auf der Basis kationischer kurzkettiger Suspendierhilfsmittel (Dispergier- und Stabilisierungssysteme) mit Polyrisationsgraden von ca. 100 bis 5.000

10 (1) Suspension: DLSC – S/0,n . . . ,n

Inhaltsstoffe:

- DLSC, monokristallin, Korngrößenklassierung 0,n . . . ,n: 0,1–25,0%
- Poly-Dimethyldiallylammoniumchlorid
- Natriumpolyacrylat
- Chitosan: 1,0–8,0%
- Destilliertes Wasser: %-Restanteil
- PH-Wert: 4–12

20 (2) Suspension: DLSC – SI/0,n . . . n

Inhaltsstoffe:

- DLSC, polykristallin, Korngrößenklassierung 0,n . . . n: 0,1–10,0%
- Poly-Dimethyldiallylammoniumchlorid: 2,0–4,0
- Destilliertes Wasser: %-Restanteil
- PH-Wert: 4–12

30 (3) Spray: DLSC – Sp/0,n . . . n

Inhaltsstoffe: – wie (1) –

Träger-/Treibmittel: Polyglykol, Propan, Butan

35 (4) Spray: DLSC – SpI/0,n . . . n

Inhaltsstoffe: – wie (2) –

Träger-/Treibmittel: – wie (3) –

40 (5) Slurry: DLSC – PRM/0,n . . . n

Inhaltsstoffe:

- Komposit Graphit-Kohlenstoff/DSC (70/30): 0,1–20%
- Poly-Dimethyldiallylammoniumchlorid: 1,0–8,0
- Destilliertes Wasser: %-Restanteil
- PH-Wert: 4–12

50 (6) Slurry: DLSC – SL/0,n1 . . . n1/0,n2 . . . n2

Inhaltsstoffe:

- DLSC, monokristallin, Körnungsklassen 0,n1 . . . n1: 0,1–15%
- Industriediamant, monokristallin, Körnungsklassen 0,n2 . . . n2: 0,05–2,0%
- Destilliertes Wasser: %-Restanteil
- PH-Wert: 4–12

## Beispiel 2

60 DLSC-Emulsionen auf der Basis wasserlöslicher organischer Verbindungen

(1) Emulsion: DLSC – E/0,n . . . n.

Inhaltsstoffe:

- DLSC, monokristallin, Körnungsklassen 0,n . . . n: 1,0–8,0%
- Silikonöl AK 360: 6,0%
- Hoechstwachs S: 5,0%

# DE 199 55 971 A 1

- Olein: 0,7%
- Testbenzin: 20,0%
- Diethylaminoethanol: 1,3%
- Ethylenglykol: 5,0%
- Destilliertes Wasser: %-Restanteil

5

(2) Emulsion: DLSC - EI/0,n . . . n

## Inhaltsstoffe:

- DLSC, polykristallin, Körnungsklassen 0,n . . . n 0,5-6,0%
- - wie (1) -

10

## Beispiel 3

### DLSC-Pasten-/wachse auf der Basis wasserlöslicher organischer Verbindungen

15

(1) Paste: DLSC - P/0,n . . . n

## Inhaltsstoffe:

20

- DLSC, monokristallin, Körnungsklassen 0,n . . . n; 4,0-12
- Hoechstwachs KSL: 5,0%
- Stearinäure, technisch: 4,0%
- Petroleum: 10,0%
- Zitronensäure: 5,0%
- Kaliumhydoxid (86%): 6,0%
- Destilliertes Wasser: %-Restanteil

25

(2) Paste: DLSC - PI/0,n . . . n

30

## Inhaltsstoffe:

35

- DLSC, polykristallin, Korngrößenklassen 0,n . . . n; 1,0-10%
- - wie (1) -

Der Kundennutzen für verschiedene Anwendungsgebiete relativ zum besten Stand der Technik ist im folgenden dargestellt:

### Wärmeleitsysteme als Folien, Kleber, Vergußmassen, Pasten, Lote, Tapes

40

Systemparameter	Added-Value-Faktor [AVF]	
Wärmeleitfähigkeit	> 7	45
Thermischer Widerstand	> 5	
Dielektrizitätskonstante [60 Hz]	> 2	50
Dielektrizitätskonstante [1 kHz]	> 3	
Temperaturbereich (Dauerbetrieb)	1,3	55
Spez. Volumen-/Durchgangswiderstand	> 2,3	
Durchschlagsspannung	> 1,7	60
Härte Shore A	> 1,3	
Spezifische Dichte	< 1,8	
Zugfestigkeit	> 2,6	65

DE 199 55 971 A 1

Bruchfestigkeit	1,3
Dehnung	< 2
Durchdrückfestigkeit	> 1,3
Verlustfaktor [60 Hz]	> 35
Verlustfaktor [1 kHz]	> 20

gravierende Erhöhung der Chemikalienstabilität sowie der Festigkeit  
gegenüber gasförmigen und flüssigen aggressiven Medien

Abrasive und Tribologische Systeme als Suspensionen, Emulsionen, Wachse, Sprays, Trockenmittel . . .

Systemparameter	Added-Value-Faktor [AVF]
Verringerung des Reibungskoeffizienten	> 1,9
Erzielung von Rauigkeitsgüten bis in den Molekularbereich	< 5 - 10 nm

Ingenieurkeramiken, Ingenieurpolymere, Tapes, Beschichtungen, Nano-Composites . . .

Systemparameter	Added-Value-Faktor [AVF]
Abriebfestigkeit	> 1,8
Frikionskoeffizient	> 1,8
Dehnungsspannung bei 300 % Längung	1,9
Dehnungsfestigkeit	> 1,45
Relative Längung	> 1,35
Rißbildungswiderstand	> 2,4
Erhöhung der funktionalen Standfestigkeit von Elementen, Baugruppen und Teilen	3 - 20

60

65

# DE 199 55 971 A 1

Oberflächenbeschichtungen als Pulver-, Galvanische-, oder Polymerbeschichtungen

Systemparameter	Added-Value-Faktor [AVF]	
Mikrohärte	> 2	5
Verschleiß	> 1,8	
Reibungen gegen Stahl	> 12-30	10
Standfestigkeiten	> 4-15	
Lebensdauerzyklen	> 4-15	15

## Patentansprüche

- 20
1. Verfahren zur dynamisch chemischen Herstellung von diamantartigen Kohlenstoffstrukturen,
    - bei dem in einen geschlossenen Behälter eine hybride Kohlenstoffphase gegeben wird und
    - mit einem Energieträger zur chemischen Reaktion gebracht wird, um dispersen kondensierten Kohlenstoff als Reaktionsprodukt zu bilden,
 dadurch gekennzeichnet, daß das Reaktionsprodukt einem atomar wasserstoffgestützten Niedertemperatur-Plasma ausgesetzt wird und eine Phasenumwandlung von Kohlenstoffkombinationen in hochreine kubische Gitterstrukturen erzielt wird.
- 25
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß zusätzlich ein Kohlenstoffspendersystem eingebracht wird.
  3. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß das Kohlenstoffspendersystem flüssige oder gasförmige Kohlenwasserstoffverbindungen aufweist.
  4. Verfahren nach Anspruch 2 oder 3, dadurch gekennzeichnet, daß das Kohlenstoffspendersystem organische Kohlenstoffverbindungen aufweist.
  5. Diamantartige Kohlenstoffstruktur, dadurch gekennzeichnet, daß die Reinheit der kubischen Diamantphase bei 99% vorzugsweise bei 100% liegt.
- 35
6. Diamantartige Kohlenstoffstruktur, dadurch gekennzeichnet, daß die Kristallitgrößen im Bereich zwischen 5 nm und 50 nm liegen.
  7. Diamantartige Kohlenstoffstruktur, dadurch gekennzeichnet, daß die Cluster-Größenordnungen zwischen 50 nm und 20 µm liegen.
  8. Diamantartige Kohlenstoffstruktur, dadurch gekennzeichnet, daß die Partikeldurchmesser in Dispersion zwischen 40 nm und 500 nm liegen.
  9. Verwendung von diamantartigen Kohlenstoffstrukturen, insbesondere nach einem der vorhergehenden Ansprüche, zur Oberflächenbearbeitung von harten Werkstoffen.
  10. Verwendung von diamantartigen Kohlenstoffstrukturen, insbesondere nach einem der Ansprüche 1 bis 8, als elektrischer Isolator.
- 45
11. Verwendung von diamantartigen Kohlenstoffstrukturen, insbesondere nach einem der Ansprüche 1 bis 8, als Wärmeübertragungsmittel.
  12. Verwendung von diamantartigen Kohlenstoffstrukturen, insbesondere nach einem der Ansprüche 1 bis 8, als Zusatz zu einer Suspension, Dispersion, Emulsion, einem Spray, einer Paste, einem Fett oder einem Wachs.
- 50

Hierzu 6 Seite(n) Zeichnungen

55

60

65

**- Leerseite -**

ZEICHNUNGEN SEITE 1

Nummer:  
Int. Cl.<sup>7</sup>:  
Offenlegungstag:

DE 199 55 971 A1  
C 01 B 31/06  
25. Januar 2001

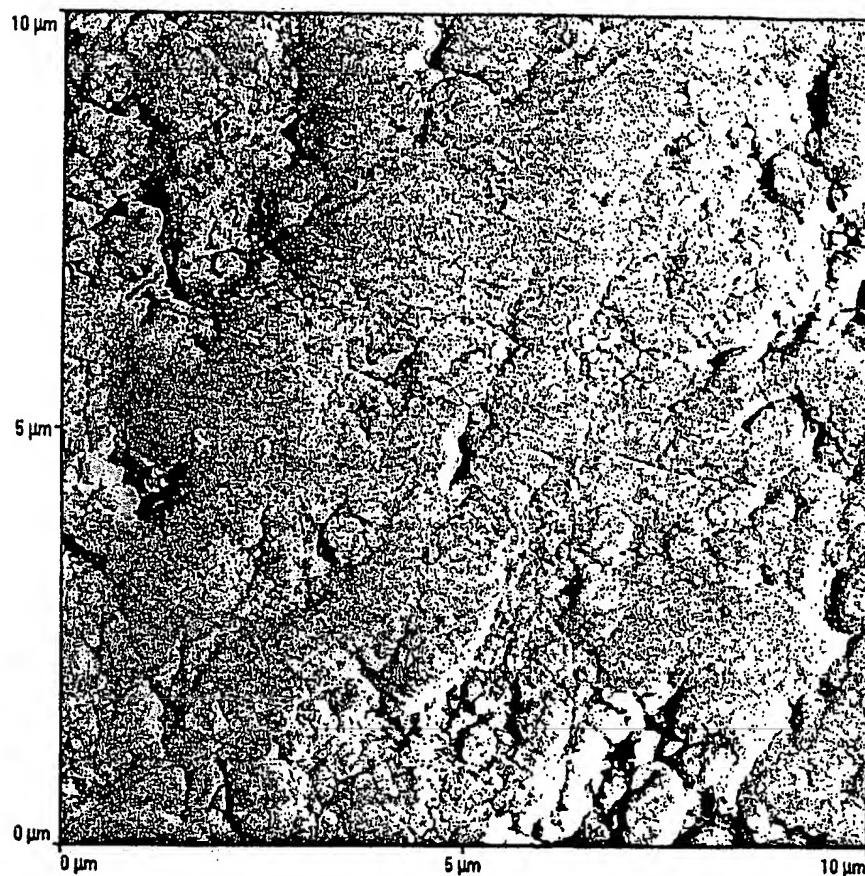


Fig. 1

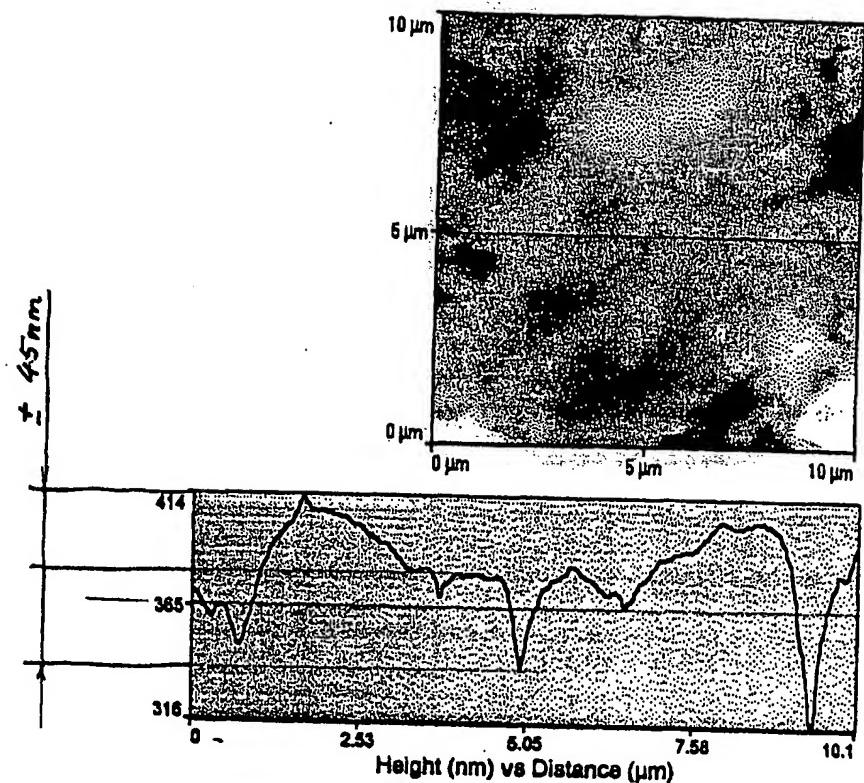


Fig. 2

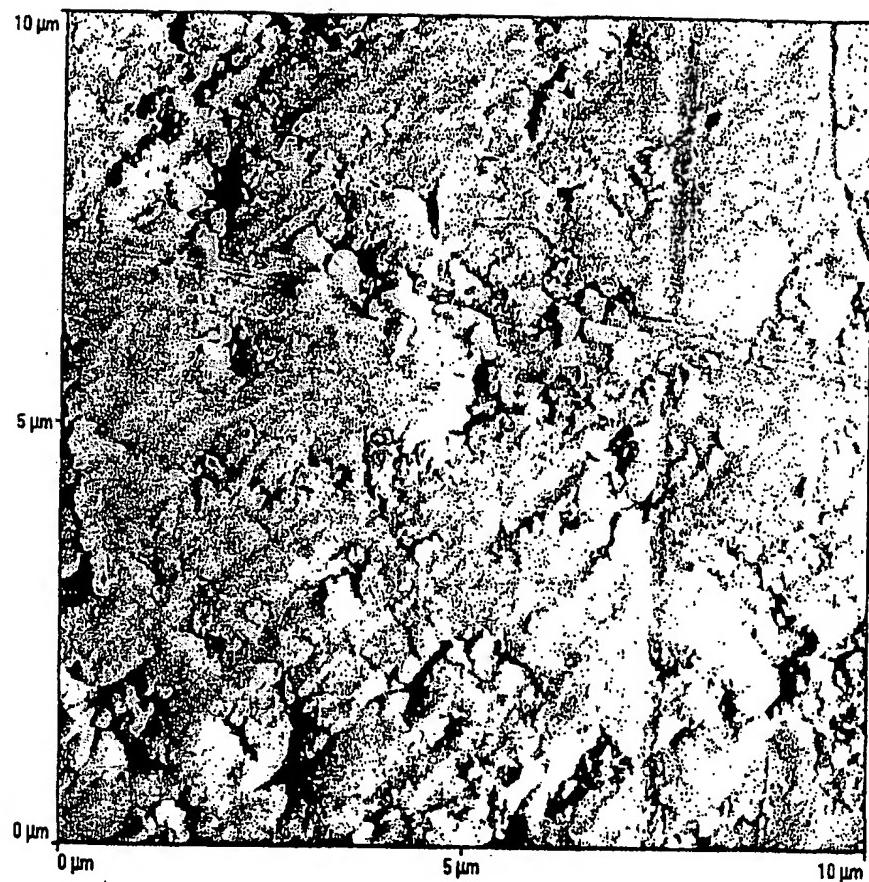


Fig. 3

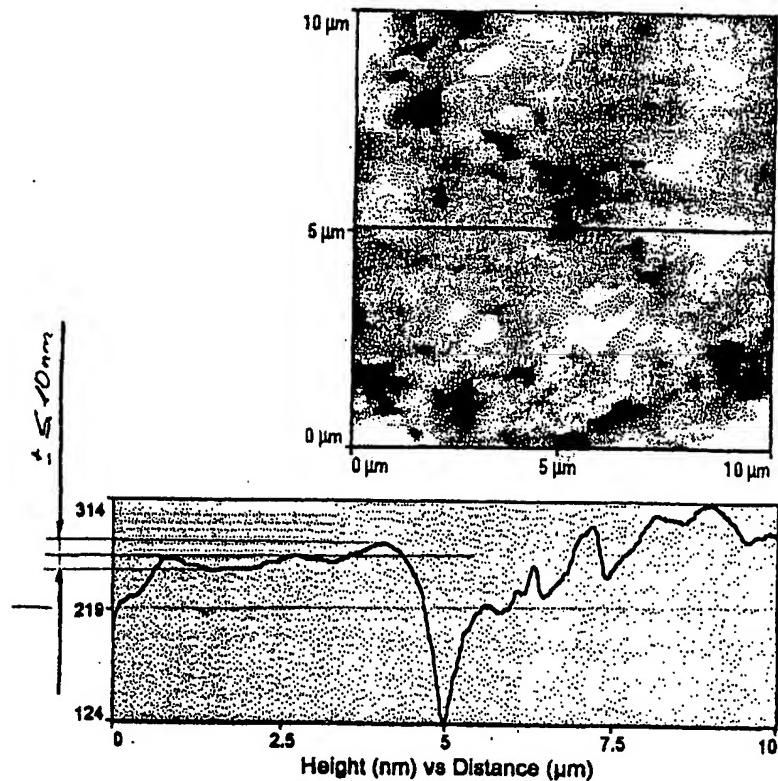


Fig. 4

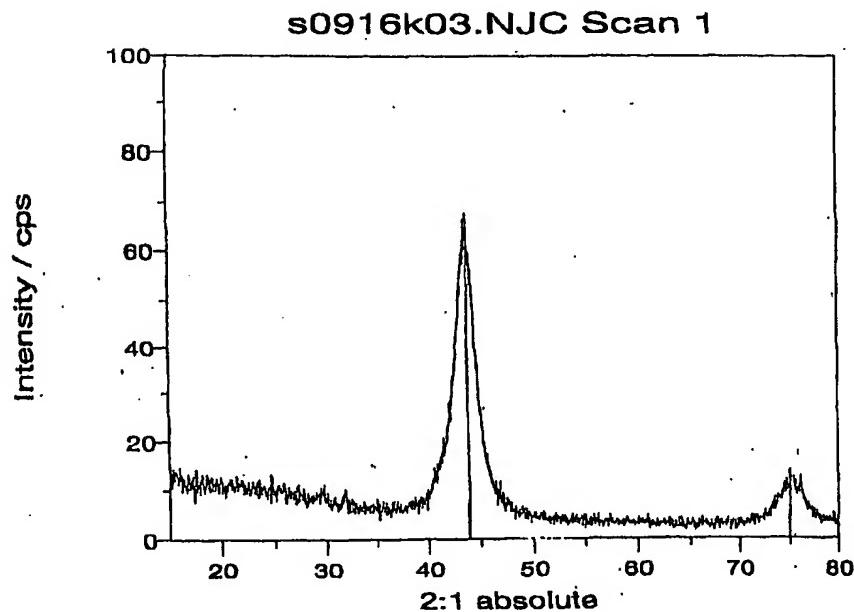


Fig. 5

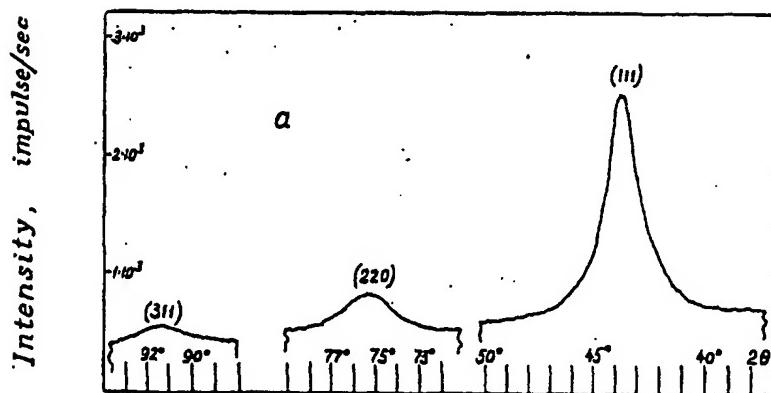


Fig. 6

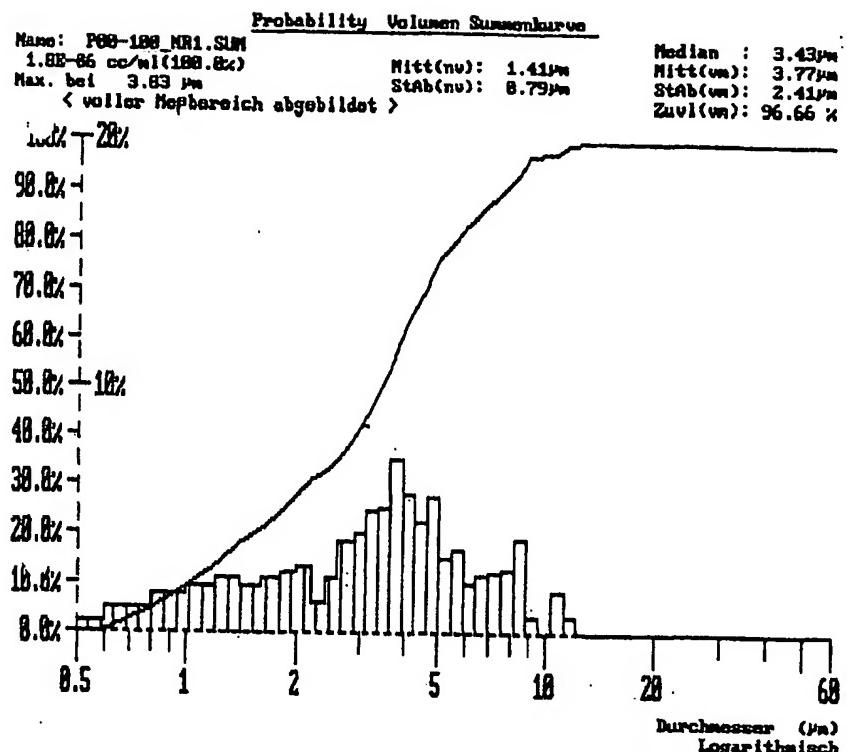


Fig. 7

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record.**

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- BLACK BORDERS**
- IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- FADED TEXT OR DRAWING**
- BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- SKEWED/SLANTED IMAGES**
- COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- GRAY SCALE DOCUMENTS**
- LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- OTHER: \_\_\_\_\_**

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**